

COMPOSE PIEGEUR DE L'HYDROGENE, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATIONS

DESCRIPTION

5

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à un composé piègeur d'hydrogène, à un procédé de fabrication de ce composé, ainsi qu'aux utilisations de ce composé. Par hydrogène, on entend le dihydrogène gazeux de formule G_1G_2 , dans laquelle G_1 et G_2 sont 1H , 2H (deutérium) ou 3H (tritium).

La propriété principale du composé piègeur d'hydrogène de l'invention réside dans le fait qu'il piège spontanément et quantitativement l'hydrogène gazeux à la pression atmosphérique et même à de faibles pressions partielles, à température ambiante.

La présente invention trouve des applications dans toutes situations, par exemple dans l'industrie ou au laboratoire, où de l'hydrogène ou du tritium gazeux est généré, dégagé ou évacué, dans l'objectif par exemple d'en limiter les rejets, notamment pour des raisons de pollution ou de contamination, ou d'en contrôler les teneurs dans des milieux confinés, notamment pour des raisons de sécurité.

Une application importante concerne l'incorporation du composé de l'invention dans un matériau, par exemple de conditionnement de déchets, par exemple un bitume, au sein duquel de l'hydrogène est susceptible de se former, notamment par radiolyse.

Le piégeage instantané de l'hydrogène généré in situ permet au matériau de conserver son intégrité, c'est à dire qu'il ne se déforme pas, ni se fissure, ce qui augmente considérablement sa tenue mécanique vis-à-vis
5 de la production de gaz et donc sa durabilité.

Etat de la technique antérieure

L'hydrogène est un gaz potentiellement dangereux susceptible de s'enflammer ou d'exploser en
10 présence d'air. Dans les installations, industrielles notamment, la prévention du risque hydrogène en cas de source continue peut être assurée soit par ventilation, soit par combustion contrôlée, soit encore par piégeage par voie catalytique en milieu oxygéné ou par voie
15 chimique en milieu appauvri en oxygène.

Dans le cas d'un milieu confiné pauvre en oxygène, les composés chimiques piègeurs d'hydrogène les plus couramment envisagés sont les composés organiques, par exemple ceux décrits dans le document
20 WO-A-0168516, les hydrures métalliques, par exemple ceux décrits dans le document US-A-5,888,665 ou les oxydes métalliques. Selon l'application envisagée, ces composés présentent néanmoins un certain nombre d'inconvénients liés en particulier à la réversibilité
25 potentielle du piégeage, à leur instabilité à long terme (problèmes de décomposition chimique, radiolytique...), et aux conditions de mise en œuvre (température, catalyseur...).

Par ailleurs, les recherches sur la
30 réactivité de l'hydrogène vis à vis des matériaux solides se sont intensifiées ces dernières années,

notamment dans le cadre du développement des piles à combustible, sur la voie de composés permettant un conditionnement réversible de l'hydrogène. Dans ce contexte, les matériaux les plus prometteurs
5 actuellement sont des composés solides de type hydrures, par exemple de palladium, titane-fer, magnésium-nickel, zirconium-manganèse, lanthane-nickel, etc., dont les capacités d'adsorption exprimées en masse de H₂ piégé par masse de métal se situent pour la
10 plupart à une valeur de 1 à 2%, ou des structures tubulaires carbonées de la taille du nanomètre (nanotubes) telles que celles décrites dans le document WO-A-9726082, pouvant présenter des capacités d'adsorption très importantes.

15 La sûreté et la compacité sont les avantages significatifs de ces modes de conditionnement. Les inconvénients majeurs résident dans leur coût, leur efficacité, leur faisabilité et leur disponibilité.

20 Il faut noter que les avantages et inconvénients des différents composés piègeurs connus sont étroitement liés à leurs applications : ainsi, par exemple, la réversibilité du piégeage/stockage de H₂ constitue l'objectif essentiel des matériaux développés
25 dans le cadre des piles à combustibles alors que cette propriété est rédhibitoire pour des applications telles que le piégeage de H₂ généré par radiolyse dans les enrobés bitume de déchets radioactifs.

30 Dans l'industrie nucléaire, les déchets radioactifs de faible et moyenne activité sont conditionnés dans des matrices solides, comme le bitume

par exemple. Parmi les matériaux de conditionnement utilisés, le bitume présente de nombreux avantages pour le confinement et le conditionnement des déchets. Majoritairement constitué de composés aromatiques, il

5 compte parmi les matrices organiques les moins sensibles à l'irradiation. Ainsi, son taux de production d'hydrogène de radiolyse est plutôt faible, de l'ordre de 0,4 molécules/100 eV. Néanmoins, compte

10 tenu de ses propriétés de transfert très faibles, ce qui en fait un atout vis à vis de l'intrusion d'espèces et du relâchement de radionucléides en scénarios d'entreposage ou de conditionnement, la matrice bitume évacue difficilement l'hydrogène généré in situ par

15 radiolyse, ce qui peut engendrer une perte d'intégrité du matériau (gonflement, fissuration) si l'activité incorporée dans le matériau dépasse le seuil correspondant à la capacité maximale d'évacuation par diffusion.

Les inconvénients liés au gonflement par

20 radiolyse interne de la matrice bitume limitent significativement les activités admissibles incorporables par colis de déchets d'où une augmentation du nombre de colis produits, ce qui est économiquement défavorable.

25 L'incorporation d'un composé piègeur d'hydrogène dans les colis bitumés de déchets radioactifs permettrait d'une part de réduire significativement leur aptitude au gonflement en situation d'entreposage et d'autre part d'augmenter

30 sensiblement les activités équivalentes incorporées par colis de déchets tout en garantissant une bonne tenue

mécanique du matériau vis-à-vis de la production de gaz. Or les composés de type organique, hydrures ou nanotubes sont mal adaptés dans ce contexte, du fait des inconvénients déjà cités de ces matériaux, auxquels
5 s'ajoute la réversibilité potentielle du piégeage ainsi que le risque d'incompatibilité, chimique notamment, au sein des colis de déchets radioactifs. La réversibilité potentielle du piégeage est un inconvénient majeur de certains composés piègeurs de H₂ connus, pour
10 l'application piégeage de H₂ de radiolyse dans les enrobés bitume.

Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour
15 objet de répondre au besoin de disposer d'un composé :

- capable de piéger irréversiblement et quantitativement l'hydrogène, aussi bien à l'état de gaz libre que généré au sein d'un matériau, par exemple par radiolyse, dans les conditions normales de
20 température et de pression ;
- de fabrication simple et de manipulation aisée ;
- de coût réduit ;
- stable dans le temps ;
- 25 - résistant à la radiolyse ;
- ayant un large spectre d'utilisations.

Les composés de la présente invention sont des composés minéraux de formule générale :

- M peut être choisi par exemple dans le groupe constitué de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. De
10 préférence M est Co ou Ni.

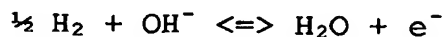
X peut être choisi dans le groupe constitué de S, Se, Te, ou Po. De préférence, X est S.

Le composé de la présente invention piège spontanément et efficacement, dès la température ambiante, l'hydrogène par interaction gaz-solide selon un mécanisme d'oxydoréduction transformant le composé de l'invention en MX et l'hydrogène en H₂O selon l'équation chimique suivante :

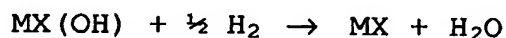
- Réduction de $\text{MX}(\text{OH})$:



- Oxydation de H_2 :

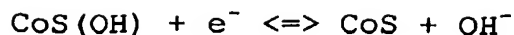


- Soit l'équation globale :

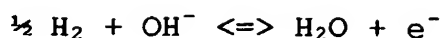


25 Par exemple pour M étant Co et X étant S,
CoSOH est transformé en CoS et H₂ en H₂O selon
l'équation chimique suivante :

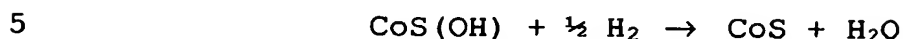
- Réduction de $\text{CoS}(\text{OH})$:



- Oxydation de H_2 :



- Soit l'équation globale :



En outre, le composé de l'invention peut aussi interagir selon un mécanisme similaire avec d'autres gaz réducteurs tels le monoxyde de carbone CO transformé en dioxyde de carbone (CO_2 ou H_2CO_3) ou le monoxyde d'azote NO transformé en dioxyde d'azote (NO_2 ou H_2NO_3).

Le composé MSOH de la présente invention est un sulfure alcalin du métal M dont la composition chimique est tout à fait différente de celle du composé commercial MS synthétisé en milieu acide, lequel présente peu de réactivité vis à vis de l'hydrogène gazeux comme cela est montré sur la figure 1 annexée.

Les composés de la présente invention, par exemple ceux fabriqués avec M étant Co ou Ni, possèdent une capacité de piégeage de 0,5 mole de H_2 par mole de composé, soit 190 l H_2 TPN/kg M (TPN : Température et Pression Normales, 273°K et 10^5 Pa), soit une capacité de piégeage, exprimée en masse de H_2 piégé par masse de M, de 1,7%. La pression atteinte à l'équilibre est inférieure à 10^3 Pa (0,01 bar). Par exemple, pour des composés de surface spécifique variant entre 25 et 75 m^2/g , la cinétique de piégeage sous une pression de 10^5 Pa (1 bar) varie entre 0,05 ml TPN $\text{H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{Co} \cdot \text{h}^{-1}$ et 1,1 ml TPN $\text{H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{Co} \cdot \text{h}^{-1}$ (ml de H_2 à température et

pression normales par gramme de Co et par heure) dans la gamme de température de 23,5°C à 50°C.

Les composés de l'invention piègent spontanément et quantitativement l'hydrogène gazeux à la pression atmosphérique et dans une large gamme de pressions partielles de H₂, en particulier entre 10³ Pa et 10⁵ Pa à température ambiante. En outre, ces composés sont également très efficaces pour des pressions partielles de H₂ supérieures à 10⁵ Pa ou inférieures à 10³ Pa.

L'efficacité de piégeage des composés de l'invention les situent donc parmi les piègeurs d'hydrogène gazeux les plus performants. Le composé piègeur de H₂ de la présente invention fonctionne efficacement dès la température ambiante contrairement à la plupart des autres composés existants, peu efficaces dans les conditions normales de température et dont l'efficacité n'est effective qu'à température élevée. Il fonctionne aussi en température, au moins jusqu'à la température de 50°C que nous avons testée ;

L'efficacité du composé de la présente invention a été testée dans une gamme de pression partielle de H₂ variant entre de 10⁵ Pa (1 bar) à 10³ Pa (0,01 bar). Néanmoins, la réaction de piégeage étant thermodynamiquement d'autant plus favorable que la pression partielle de H₂ est élevée, il est vraisemblable que le composé piègeur soit également très efficace pour des pressions partielles de H₂ supérieures à 10⁵ Pa (1 bar).

La constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de piégeage de H₂ n'a pas été mesurée mais

l'expérience montre qu'elle correspond à une pression partielle d'équilibre inférieure à 10^3 Pa ce qui indique que le produit devrait être encore efficace dans la gamme de pressions partielles variant entre la
5 pression partielle d'équilibre ($< 10^3$ Pa) et 10^3 Pa.

Les composés de l'invention, à l'état pulvérulent, doivent de préférence être conservés à l'abri de l'air pour les protéger de l'oxydation.

De manière générale, les composés de
10 l'invention sont fabriqués à partir d'un mélange d'éléments métalliques divalents, pour obtenir un mélange de composés minéraux réactifs vis-à-vis de l'hydrogène gazeux.

Les procédés de fabrication de la présente
15 invention reposent sur l'interaction en solution aqueuse entre au moins un sel dissous de X (c'est à dire X^{2-}) et au moins un sel métallique dissous de M (c'est à dire M^{2+}), de manière à former un précipité d'au moins un sel métallique constitutif d'un composé
20 de la présente invention.

Les concentrations des deux réactifs en solution aqueuse peuvent varier dans une large gamme jusqu'à leur limite de solubilité, par exemple de 10^{-1} M à 1,5 M.

25 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, les composés de l'invention peuvent être synthétisés par mélange de deux solutions aqueuses, une première solution aqueuse comprenant le, au moins un, sel dissous de l'espèce X^2 , et une deuxième solution
30 aqueuse comprenant le, au moins un, sel métallique dissous.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, les composés peuvent être synthétisés par dissolution simultanée ou bien successive des deux réactifs, c'est à dire d'au moins un el de l'espèce X^{2-} et d'au moins un sel métallique, au sein d'une seule solution aqueuse.

Quel que soit le mode de réalisation choisi, selon l'invention, le sel de l'espèce X^{2-} peut-être choisi avantageusement parmi Na_2X , $(NH_4)_2X$, Li_2X , K_2X ou un mélange de ceux-ci.

Quel que soit le mode de réalisation choisi, selon l'invention, le sel métallique de M peut être choisi avantageusement parmi $MSO_4 \cdot xH_2O$; $M(NO_3)_2$; $M(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$ ou MCl_2 , M étant tel que défini ci-dessus.

Les composés piègeurs d'hydrogène de la présente invention sont stables en solution aqueuse dans une large gamme de pH. Cependant, si le pH de la suspension finale est ajusté à une valeur trop basse ou trop élevée, les composés de l'invention sont susceptibles de se décomposer, ce qui peut réduire considérablement la quantité de produit réactif vis-à-vis de l'hydrogène. Par conséquent, il est préférable de veiller à ce que le pH de la suspension finale se situe dans la gamme de 4 à 12, de préférence dans l'intervalle 7,5 à 10,5.

Le rendement de précipitation des composés de la présente invention est optimum pour un rapport molaire théorique $[X^{2-}]/[M^{2+}]$ compris entre 7/8 et 1. Si le rapport molaire $[X^{2-}]/[M^{2+}]$ est inférieur au rapport optimum, la synthèse conduit à des composés de

même composition que ceux de la présente invention mais le rendement de précipitation diminue. Ainsi, selon la qualité des réactifs (sulfure alcalin et sel métallique), un rendement de précipitation optimal peut
5 avantageusement être atteint en fixant un rapport molaire $[X^{2-}]/[M^{2+}]$ de 7/8 à 1,5.

Les composés de la présente invention, après synthèse, sous forme de précipités en suspension, peuvent être séparés de leur phase aqueuse par exemple
10 par décantation, filtration ou centrifugation. Ensuite, ils peuvent être éventuellement lavés à l'eau, puis séchés sous air ou sous atmosphère inerte, par exemple à une température de 70°C à 140°C. Le risque d'oxydation du produit sous air est d'autant plus faible que la
15 température de séchage est basse (~70°C) ce qui peut induire une durée de séchage assez longue. Ainsi, la température de séchage retenue expérimentalement résulte de préférence d'un compromis entre rapidité de séchage et minimisation du risque d'oxydation du
20 produit. Un ordre de grandeur est de 36 heures de séchage à 70°C pour un composé humide extrait par centrifugation conduisant à 10 g de composé sec.

Les composés secs obtenus peuvent être broyés, et éventuellement tamisés afin d'obtenir une
25 granulométrie homogène. Ce traitement peut être utile, notamment lorsque les composés de la présente invention sont incorporés dans un matériau, notamment par souci d'intégrité de la matrice et d'homogénéité du piégeage de l'hydrogène au sein dudit matériau.

30 Vis-à-vis du piégeage de H_2 , d'un point de vue théorique, plus le produit est divisé, plus sa

surface spécifique est grande et donc plus le produit est efficace (rendement de piégeage proche du rendement thermodynamique). Expérimentalement, la réactivité du composé vis-à-vis de H_2 est telle que la granulométrie du composé ne constitue pas un paramètre critique. En d'autres termes, le produit reste efficace quelle que soit sa granulométrie.

En revanche, la granulométrie des sels est importante pour leur incorporation dans un matériau solide, afin de préserver l'intégrité de la matrice (risque de fissuration) et de garantir une bonne homogénéité de l'enrobé. Dans le cas d'une matrice bitume, la granulométrie typique des sels incorporés varie entre 0,2 et 300 μm avec un maximum dans l'intervalle 20 à 50 μm .

Les composés de la présente invention peuvent être incorporés, ou enrobés, dans un matériau organique soit sous forme pulvérulente sèche ou humide, de préférence de granulométrie homogène, par exemple celles précitées, soit sous forme de précipité en suspension, de préférence dans une solution non oxydante.

Cette incorporation s'inscrit dans un certain nombre d'applications de la présente invention, dans lesquelles le piégeage de H_2 est réalisé au sein même d'un matériau, par exemple organique, où il est généré et/ou dans lequel il est susceptible de migrer, par diffusion interne ou externe. Le matériau forme alors une matrice dans laquelle est incorporé le composé piègeur de H_2 . Il peut s'agir par exemple de matériaux de conditionnement de déchets, tels les

matériaux bitumineux pour les déchets nucléaires, ou de matériaux inertes destinés à stabiliser le composé piègeur initialement pulvérulent sous une forme compacte présentant une bonne tenue mécanique et donc
5 plus aisément manipulable.

Un matériau organique susceptible d'incorporer le composé piègeur de H_2 de la présente invention peut-être par exemple le bitume pour le conditionnement des déchets radioactifs.

10 Les bitumes utilisables dans la présente invention peuvent être ceux connus de l'homme du métier.

Les composés de la présente invention sont de préférence incorporés dans un matériau organique
15 chimiquement inerte vis à vis desdits composés et dans une proportion adéquate pour ne pas fragiliser les propriétés mécaniques dudit matériau une fois durci.

Selon l'invention, dans l'exemple d'un matériau à base de bitume, la quantité de composé(s)
20 piègeur(s) d'hydrogène incorporable peut avantageusement être de 1,5% à 82% au total exprimée en masse de composé/masse de bitume.

Quelle que soit la matrice considérée, la quantité maximale de sels incorporables y compris le
25 composé piègeur de H_2 , résulte d'un compromis entre taux d'incorporation, maniabilité et intégrité de l'enrobé final. Dans le cas d'une matrice bitume, la charge saline maximale, quel que soit le sel incorporé, selon ces critères ne peut dépasser 45% massique
30 (exprimé en masse de sel)/ enrobé soit 82% massique / bitume. Ce qui signifie que si le composé piègeur est

introduit à hauteur de $x\%$ par rapport à la masse de bitume, alors au maximum, le déchet est introduit à hauteur de $(82 - x)\%$ par rapport à la masse de bitume.

Par ailleurs, nos essais ont montré, pour
5 le composé CoSOH, qu'en deçà d'une teneur en Co de 0,45% massique / enrobé pour un enrobé bitume à 45% de charge saline, soit une teneur en CoSOH de 1,5% massique / bitume, le piégeage de H_2 généré par radiolyse à un débit de dose moyen de 400 Gy/h n'est
10 pas significatif.

En conséquence, la quantité de composé(s) piégeur(s) incorporable en matrice bitume pourrait avantageusement varier entre 1,5% massique / bitume et 82% massique / bitume. Nos propres essais ont porté sur
15 des teneurs en composé piégeur variant entre 1,5% et 20%, exprimées en masse de composé piégeur / masse de bitume.

L'incorporation dans le matériau organique peut être réalisée par tout procédé connu de l'homme du
20 métier pour incorporer une poudre ou une suspension dans un matériau, notamment par mélange, par exemple mécanique, du composé de la présente invention avec le matériau, éventuellement rendu liquide au préalable, par exemple par solubilisation ou par chauffage, suivi
25 du durcissement du matériau enrobé, éventuellement après évaporation du solvant et/ou refroidissement.

Lorsque le composé de l'invention se présente sous forme de préparation en suspension, la phase liquide peut être partiellement éliminée par
30 décantation avant incorporation du composé de l'invention dans le matériau organique. La phase

liquide peut aussi être évaporée par chauffage lors de l'incorporation du composé dans le matériau organique.

La présente invention se rapporte également
5 à un matériau organique conditionnant, ledit matériau comprenant un matériau organique de conditionnement de déchets et un composé piègeur d'hydrogène selon l'invention.

Le déchet qui peut être conditionné au
10 moyen d'un tel matériau conditionnant peut être un déchet solide radioactif, obtenu par exemple par traitement chimique de co-précipitation d'un effluent radioactif, ou bien un déchet solide industriel non radioactif comme par exemple un catalyseur utilisé non
15 recyclable ou un déchet de charbon actif, par exemple tel que décrit dans le document Christelle Sing-Tenière, « Etude des procédés de stabilisation/solidification des déchets solides poreux à base de liants hydrauliques ou de liants
20 bitumineux », Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (24 février 1988).

Le matériau organique de conditionnement peut être un bitume, par exemple tel que ceux connus de l'homme du métier pour le conditionnement de déchets
25 radioactifs. Il peut également s'agir de tout autre matériau organique adéquat pour le conditionnement de déchets radioactifs, ou de tout autre matériau organique adéquat pour le conditionnement de déchets non radioactif suivant l'application qui est faite de
30 la présente invention.

Dans un exemple d'application, le composé de la présente invention peut être utilisé par exemple pour piéger l'hydrogène de radiolyse au sein d'une matrice organique de conditionnement de déchets
5 radioactifs.

Ainsi, la présente invention se rapporte également à un procédé de conditionnement d'un déchet solide, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- 10 a) enrobage au moyen d'un matériau organique de conditionnement préalablement liquéfié par chauffage du déchet solide à conditionner et d'un composé piègeur d'hydrogène conforme à la présente invention ;
- 15 b) refroidissement et solidification de l'enrobé obtenu à l'étape a).

Les matrices de conditionnement utilisables, ainsi que les déchets solides qui peuvent
20 être enrobés suivant ce procédé sont décrits ci-dessus.

Lorsque le déchet solide est radioactif, il peut être obtenu par tout procédé connu de l'homme du métier pour extraire un déchet solide radioactif d'un effluent.

25 Par exemple, lorsque l'effluent est liquide, il peut s'agir avantageusement d'un traitement chimique de co-précipitation de l'effluent. Ainsi, selon une variante avantageuse du procédé de l'invention, le traitement chimique de co-précipitation
30 peut avoir pour double objectif de décontaminer l'effluent radioactif par un traitement chimique de co-

précipitation conduisant à un déchet solide radioactif et de synthétiser in situ le composé piègeur de H_2 suivant le procédé de synthèse décrit dans la présente. Dans cette variante, la phase solide de co-
5 précipitation obtenue, constituée d'un mélange du déchet solide radioactif et du composé piègeur de H_2 , est incorporée directement dans le matériau organique de conditionnement suivant l'étape a) du procédé de l'invention.

10 Selon l'invention, dans l'exemple d'un enrobage en matrice bitume, la charge saline maximale (c'est-à-dire la somme déchet + composé piègeur) dans l'enrobé ne peut dépasser 45% / enrobé (exprimée en masse de sel / masse d'enrobé) soit 82% / bitume
15 (exprimée en masse de sel / masse de bitume).

De manière générale, de préférence, le déchet solide à conditionner et le composé piègeur d'hydrogène conforme à la présente invention sont mélangés avant leur enrobage, afin d'obtenir une
20 répartition homogène du composé de l'invention et du déchet au sein de l'enrobé et favoriser ainsi l'efficacité de piégeage de l'hydrogène.

La présente invention trouve de très nombreuses applications, puisqu'elle est utilisable
25 dans toutes les situations, par exemple dans l'industrie ou au laboratoire, où de l'hydrogène (ou du tritium) gazeux est généré, dégagé ou évacué, dans l'objectif par exemple d'en limiter les rejets dans l'environnement, notamment pour des raisons de
30 pollution ou de contamination, ou d'en contrôler les

teneurs dans des milieux confinés, notamment pour des raisons de sécurité.

La mise en œuvre d'un piège à hydrogène ou à tritium au moyen du composé de la présente invention peut être réalisée par différents moyens, qui seront choisis en fonction des conditions d'utilisation et du milieu dans lequel le piège est mis en oeuvre. A titre d'exemples, on peut citer les moyens suivants :

- par contact direct de l'hydrogène gazeux avec le composé pulvérulent à l'abri de l'air ;

- par contact direct de l'hydrogène, introduit par bullage ou bien généré in situ, avec une suspension constituée par le composé de la présente invention en solution non oxydante ;

- par maintien du composé pulvérulent entre deux plaques poreuses à travers lesquelles l'hydrogène ou le gaz comprenant de l'hydrogène à piéger peut diffuser ;

- par incorporation du composé de la présente invention dans un matériau inerte chimiquement vis-à-vis du produit. Il peut s'agir d'un matériau organique ou non, solide ou à l'état visqueux, à travers lequel l'hydrogène diffuse ou au sein duquel l'hydrogène est généré, par exemple par radiolyse ;

- par dépôt surfacique du composé piègeur d'hydrogène, en couche d'épaisseur adéquate et à l'abri de l'air, sur tout ou partie des faces externes du système chimique générateur d'hydrogène gazeux ;

- par incorporation d'une ou de plusieurs couches successives de composé de la présente invention

en sandwich au sein du système chimique générateur d'hydrogène gazeux.

Dans l'exemple du conditionnement de déchets radioactifs de faible et moyenne activité en
5 matrice bitume, le composé piègeur d'hydrogène de la présente invention, intégré au sein de la matrice bitume, dispose de plusieurs atouts majeurs :

- Il possède la double propriété chimique de décontamination en radionucléides et de piège à
10 hydrogène ;

- Utilisé comme réactif de décontamination dans le cadre d'un procédé de traitement préalable des effluents radioactifs, le composé de la présente invention se retrouve
15 naturellement présent dans les boues de retraitement enrobées dans le bitume, boues dans lesquelles il est chimiquement stable ;

- L'utilisation en routine du composé de la présente invention dans le cadre d'un procédé de
20 traitement des effluents évite de recourir à d'autres réactifs piègeurs d'hydrogène, dont la stabilité chimique au sein des boues de retraitement reste à démontrer et dont l'utilisation ne serait pas économiquement rentable puisqu'il entraînerait une
25 augmentation de la quantité de boue et donc du nombre de colis ;

- Inerte chimiquement vis-à-vis de la matrice bitume, le composé de la présente invention conserve ses capacités de piège à hydrogène après les
30 opérations d'enrobage en température des boues dans le bitume ;

- Insensible à l'irradiation et protégé de l'oxydation au sein de la matrice bitume, le composé de la présente invention conserve durablement sa réactivité vis-à-vis de l'hydrogène ;

5 - Le composé de la présente invention est réactif aussi bien vis-à-vis de l'hydrogène gazeux dans les conditions normales de température et de pression que de l'hydrogène généré, par radiolyse notamment, au sein de la matrice bitume.

10 Ainsi, l'incorporation du composé de la présente invention dans un matériau organique, par exemple le bitume servant de matrice de conditionnement de déchets radioactifs, permet de réduire la production apparente d'hydrogène de radiolyse et corrélativement
15 l'aptitude au gonflement du matériau. Cette application est économiquement importante pour les industriels du retraitement car les propriétés chimiques du composé de la présente invention laissent la possibilité
20 d'augmenter sensiblement les activités équivalentes incorporées par colis de déchets tout en garantissant une bonne tenue mécanique du matériau vis-à-vis de la production de gaz.

 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à la lecture
25 des exemples qui suivent, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées.

Description des figures

30 - La figure 1 est un graphique illustrant le piégeage d'hydrogène dans une atmosphère

5 d'hydrogène pur avec d'une part un composé de la présente invention (courbe 1) et d'autre part avec un composé commercial (courbe 2) dans une cellule expérimentale. Sur ce graphique, on représente la variation de la pression d'hydrogène P (exprimée en 10^2 Pa (mbar)) en fonction du temps en heures (t (h)).

10 - La figure 2 est un graphique illustrant le volume d'hydrogène (V_{H_2} (en ml)) dégagé par kg de bitume, d'une part dans un bitume pur (courbe - O-) et d'autre part dans un enrobé bitume conforme à la présente invention, c'est à dire comprenant un composé de la présente invention (courbe -□-), en fonction de la dose intégrée (exprimé en MGy).

15

EXEMPLES

Exemple 1 : Expérience de piégeage d'hydrogène par contact direct avec le composé pulvérulent

20 Dans cet exemple, un composé de forme $CoS(OH)$ a été synthétisé en laboratoire par mélange sous agitation magnétique de deux solutions aqueuses de sulfate de cobalt (pureté 97% massique) et de sulfure de sodium (pureté 35% massique) dans les proportions $S/Co = 1,5$.

25 Le pH des solutions, respectivement de 5,1 et 13,3 initialement, n'a pas été ajusté. Le pH de la suspension finale n'a pas été ajusté non plus.

30 Pour cette expérience, une partie du précipité obtenu, de couleur noire, à été séchée à $100^\circ C$ après filtration et lavage à l'eau. Il a été

ensuite broyé afin d'obtenir une poudre de granulométrie allant de 0,7 à 15 μm .

Dix grammes du composé sous la forme CoS(OH) , sec, à l'état pulvérulent, ont été placés dans
5 une cellule étanche de 100 ml à température ambiante ($22 \pm 3^\circ\text{C}$) sous atmosphère d'hydrogène pur.

La consommation d'hydrogène par le composé est suivie expérimentalement par mesure de la chute de pression d'hydrogène dans la cellule, l'atmosphère
10 étant régulièrement renouvelée pour compenser l'appauvrissement en hydrogène en fonction du temps. Ce renouvellement permet d'évaluer l'évolution de la cinétique de la réaction au cours du temps et la durabilité du phénomène.

15 La consommation d'hydrogène par le composé de l'invention s'est traduite par une décroissance nette et expérimentalement mesurable de la pression d'hydrogène à l'intérieur de la cellule comme cela est visible sur la figure 1 annexée. Cette figure
20 représente les variations de la pression totale P (exprimé en 10^2 Pa (mbar)) au sein de la cellule en fonction du temps (exprimé en heures (h)). Chaque discontinuité de la courbe de piégeage (courbe 1) correspond à un renouvellement de l'atmosphère de la
25 cellule.

A titre de comparaison, la figure 1 montre également la courbe expérimentale de consommation de H_2 (courbe 2) obtenue à partir d'un produit commercial sous forme CoS . Aucun piégeage significatif de
30 l'hydrogène n'est observé avec le produit commercial.

A partir des données expérimentales, la capacité de piégeage du composé a pu être évaluée à environ 0,5 mole H_2 /mole de cobalt, valeur équivalente à sa capacité de piégeage thermodynamique. Ce résultat
5 indique que la réaction de piégeage est totale et ne subit pas de limitations, d'ordre cinétique par exemple.

Cette expérience met en évidence l'aptitude du composé de la présente invention à piéger
10 spontanément et quantitativement à température ambiante l'hydrogène gazeux par contact direct, selon une réaction de type gaz - solide.

Cette expérience permet de confirmer les applications des composés de la présente invention, par
15 exemple dans le cadre de la maîtrise du risque hydrogène.

**Exemple 2 : Expérience de piégeage d'hydrogène
généré in situ par radiolyse par un composé de la
20 présente invention enrobé dans un bitume**

Une partie du composé en suspension dont la synthèse est décrite dans l'exemple 1 précédent et à laquelle a été rajoutée une charge minérale inerte de sulfate de baryum, a été intimement mélangée à du
25 bitume en fusion à 140 °C jusqu'à évaporation complète de l'eau et obtention d'un mélange homogène comprenant 10% de sels (% massique/enrobé) dont 0,8% de cobalt (% massique/enrobé).

L'enrobé bitume obtenu comprend le composé
30 de l'invention sous forme $CoS(OH)$ à une teneur de 1,5 % Co / enrobé (% massique).

Le sel de sulfate de baryum a pour seul rôle d'augmenter la charge minérale dans l'enrobé afin d'obtenir une meilleure dispersion et homogénéité du composé de la présente invention au sein de l'enrobé.

5 Le matériau est un bitume typiquement utilisé dans le cadre du conditionnement des déchets radioactifs de faible et moyenne activité. Il est constitué d'un mélange de produits organiques de poids moléculaires élevés appartenant majoritairement aux
10 trois groupes suivants : aliphatique, naphténique et aromatique. Une composition élémentaire moyenne est la suivante : 85% C ; 10% H ; 1,5% O ; 1,0% N et 2,5% S (% massique).

Un échantillon de l'enrobé contenant le
15 composé de la présente invention et un échantillon de bitume pur ont été soumis à irradiation externe à un débit de dose moyen de 400 Gy/h, jusqu'à atteindre une dose totale intégrée de 5,6 MGy. Le débit de dose de la source décroissant en fonction du temps, celui-ci a
20 varié entre 450 Gy/h et 360 Gy/h au cours de l'expérience qui a duré 580 heures. La dose totale intégrée étant de 5,6 MGy, le débit de dose moyen au cours de l'expérience est donc de 400 Gy/h.

Les données expérimentales de dégagement
25 d'hydrogène (figure 2) démontrent que pour un débit de production d'environ 660 ml H₂/kg bitume/MGy, soit environ 0,30 ml H₂/kg bitume/heure dans les conditions de l'essai, l'efficacité du piégeage, par le composé CoS(OH), de l'hydrogène généré par radiolyse du bitume
30 est de l'ordre de 80% jusqu'à une dose totale intégrée de 1,5 MGy.

Après une dose totale intégrée de l'ordre de 4,5 MGy, la courbe de dégagement de H_2 de l'enrobé (courbe -□-) rejoint asymptotiquement la courbe de dégagement de l'échantillon de bitume pur (courbe -O-) ce qui indique que le composé incorporé au sein de l'enrobé a atteint sa capacité de piégeage maximale.

A partir des données expérimentales, la capacité de piégeage au sein de l'enrobé a été évaluée à 0,48 mol H_2 /mol Co soit 182 L TPN H_2 /kg Co, soit une valeur équivalente à la capacité mesurée indépendamment sur le composé pulvérulent et proche de la capacité de piégeage maximale théorique (0,5 mol H_2 /mol Co soit 190 L TPN / kg Co) du composé.

Ces observations démontrent que le composé de la présente invention sous la forme $CoS(OH)$ est chimiquement inerte vis à vis du bitume et conserve toutes ses capacités de piège à hydrogène même après les opérations d'enrobage en température.

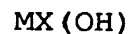
En outre, le composé de la présente invention est insensible à l'irradiation, et est réactif aussi bien vis-à-vis de l'hydrogène gazeux dans les conditions normales de température et de pression que vis à vis de l'hydrogène généré par radiolyse de la matrice bitume.

Les inventeurs ont démontré dans cet exemple que l'incorporation d'un composé de la présente invention, par exemple sous forme $CoS(OH)$, dans une matrice organique, par exemple dans les conditions décrites précédemment, permet de piéger l'hydrogène formé dans ladite matrice.

Par exemple dans le domaine du conditionnement de déchets nucléaires, l'invention permet de réduire la production apparente d'hydrogène de radiolyse des enrobés bitume soumis à irradiation, et corrélativement de réduire significativement l'aptitude au gonflement des colis bitumés de déchets radioactifs en situation d'entreposage.

REVENDICATIONS

1. Composé piègeur d'hydrogène caractérisé
en ce qu'il comprend un au moins un composé minéral de
5 formule générale :



dans laquelle :

- M représente un élément de transition
divalent ;
- 10 O représente un atome d'oxygène ;
- X représente un atome du groupe 16 de la
classification périodique des éléments,
hormis O ; et
- H représente un atome d'hydrogène

15

2. Composé selon la revendication 1, dans
lequel M est choisi dans le groupe constitué de Cr, Mn,
Fe, Co, Ni, Cu et Zn.

20

3. Composé selon la revendication 1, dans
lequel X est choisi dans le groupe constitué de S, Se,
Te, et Po.

25

4. Composé selon la revendication 1, dans
lequel M est Co ou Ni.

5. Composé selon la revendication 1 ou 4,
dans lequel X est S.

6. Procédé de fabrication d'un composé piégeur d'hydrogène selon la revendication 1, ledit procédé comprenant un mélange en solution aqueuse d'au moins un sel dissous de X^{2-} dissous, et d'au moins un sel métallique de M dissous, de manière à former un précipité du, au moins un, sulfure métallique de formule $MX(OH)$.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le sel de X^{2-} est choisi parmi Na_2 , $(NH_4)_2$, Li_2 , K_2 ou un mélange de ceux-ci.

8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le sel métallique de M est choisi dans le groupe constitué de $MSO_4 \cdot xH_2O$; $M(NO_3)_2$; $M(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$; et MCl_2 ; dans lequel M est tel que défini dans la revendication 1.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel M est Co ou Ni.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, dans lequel X est S.

11. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le mélange en solution aqueuse est effectué à un pH de 4 à 12.

12. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le rapport molaire des concentrations $[X^{2-}]/[M^{2+}]$ est de 7/8 à 1,5.

13. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le, au moins un, sel métallique précipité est extrait de la solution de préparation par filtration, lavage à l'eau puis séchage.

14. Procédé de conditionnement d'un déchet solide, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

10 a) enrobage au moyen d'un matériau organique de conditionnement préalablement liquéfié par chauffage du déchet solide à conditionner et d'un composé piègeur d'hydrogène conforme à la revendication 1 ;

15 b) refroidissement et solidification de l'enrobé obtenu à l'étape a).

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le matériau organique est un bitume.

20 16. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le déchet est radioactif ou non radioactif.

25 17. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le déchet est radioactif.

18. Procédé selon la revendication 14 ou 15, dans lequel le composé piègeur d'hydrogène est mélangé avec le bitume en une quantité de 1,5 à 82% au total exprimée en masse de composé piègeur par rapport à la masse de bitume.

19. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le déchet radioactif représente au minimum 45% en masse de la masse totale du déchet enrobé avec le
5 matériau organique composite après durcissement.

20. Procédé selon la revendication 17, comprenant en outre une étape préliminaire de co-précipitation chimique du déchet radioactif sous forme
10 solide et de synthèse du composé piègeur d'hydrogène pour obtenir une phase solide constituée d'un mélange du déchet solide radioactif et du composé piègeur de H₂, ladite phase solide étant alors incorporée dans le matériau organique de conditionnement préalablement
15 liquéfié par chauffage suivant l'étape a) du procédé.

21. Matériau organique de conditionnement de déchets radioactifs comprenant un matériau organique de conditionnement et au moins un composé piègeur d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1
20 à 5.

22. Matériau organique de conditionnement de déchets radioactifs selon la revendication 21, dans
25 lequel le matériau organique de conditionnement est un bitume.

23. Matériau organique de conditionnement de déchets radioactifs selon la revendication 21 ou 22,
30 dans lequel le ou les composé(s) piègeur(s) d'hydrogène représente(nt) une quantité de 1,5 à 82% au total

exprimée en masse de composé piègeur par rapport à la
masse de bitume.

24. Utilisation d'un composé selon la
5 revendication 1 pour piéger de l'hydrogène.

25. Utilisation d'un composé selon la
revendication 1 pour piéger l'hydrogène de radiolyse au
sein d'une matrice organique de conditionnement de
10 déchets radioactifs.

26. Utilisation selon la revendication 25,
dans laquelle la matrice organique est un bitume.

1 / 1

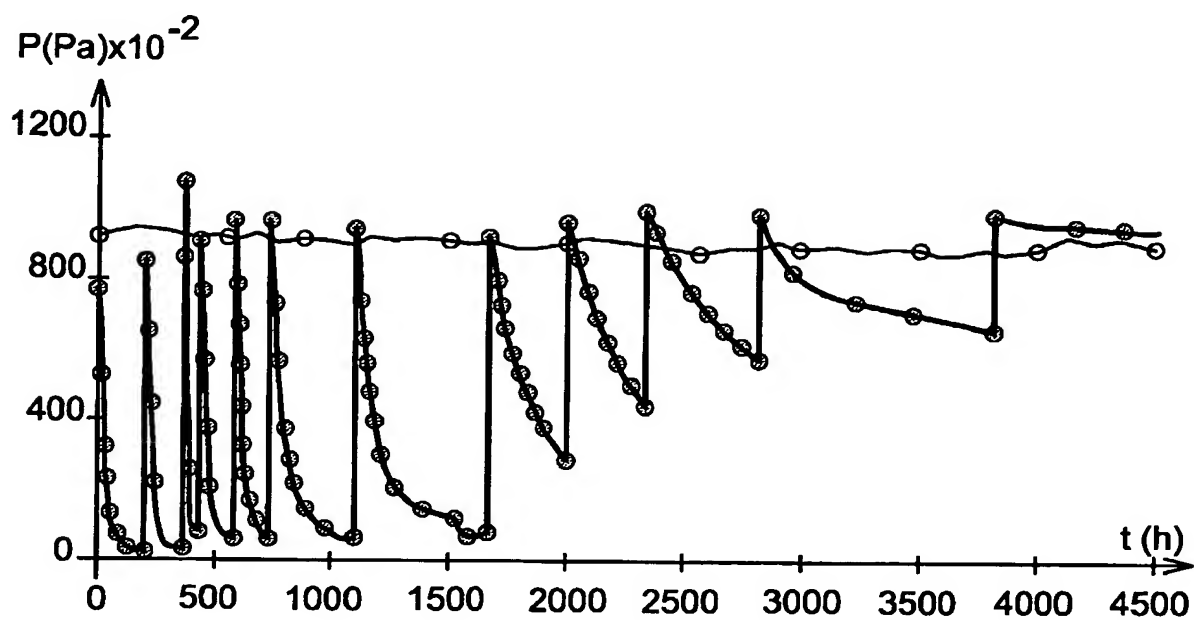


FIG. 1

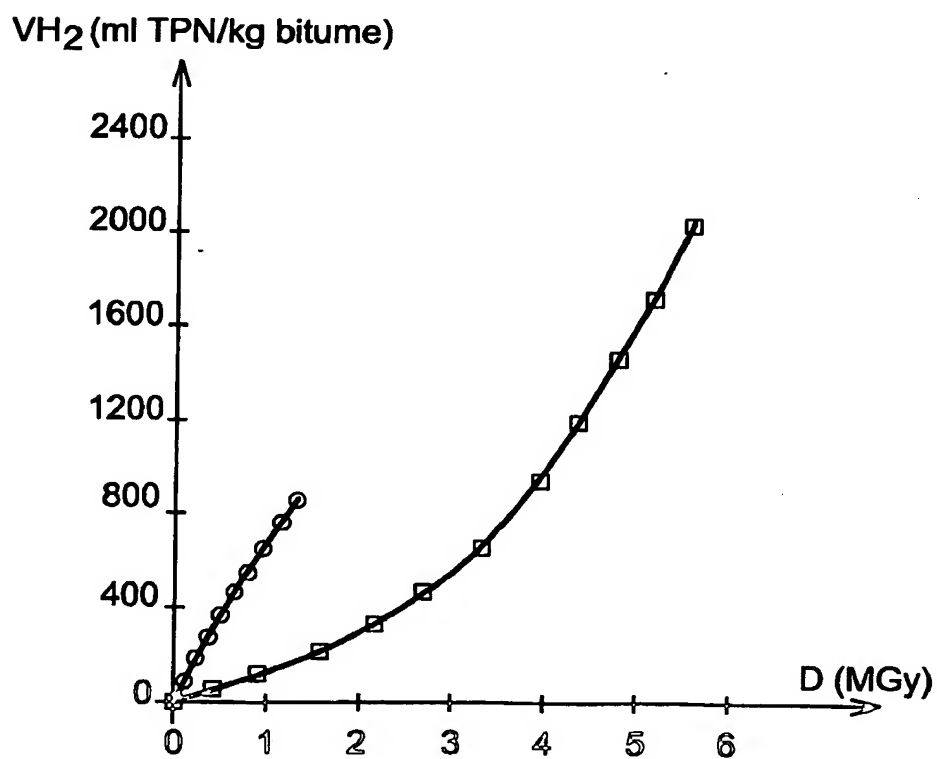


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/050394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01J7/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199212 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1992-089969 XP002274620 & JP 02 980425 A (JAPAN PIONICS) 22 November 1999 (1999-11-22) abstract	1-26
A	----- US 2003/136989 A1 (AMIOTTI MARCO ET AL) 24 July 2003 (2003-07-24) column 5, lines 1-8 ----- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1-26
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
16 December 2004	13/01/2005	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Arnotte, E	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050394

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200301 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2002-010551 XP002274621 & IT 1 318 392 A (GETTERS SPA) 25 August 2003 (2003-08-25) abstract -----	1-26
A	DATABASE WPI Section EI, Week 200035 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class V05, AN 1998-232868 XP002274622 & JP 10 255660 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 25 September 1998 (1998-09-25) abstract -----	1-26
A	WO 97/26082 A (CATALYTIC MATERIALS LTD) 24 July 1997 (1997-07-24) cited in the application the whole document -----	1-26
A	US 5 888 665 A (SURAMPUDI SUBRA RAO ET AL) 30 March 1999 (1999-03-30) cited in the application the whole document -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/JP2004/050394

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2980425	A	14-01-1993	JP 2980425 B2	22-11-1999
			JP 5004809 A	14-01-1993
			DE 69124172 D1	27-02-1997
			DE 69124172 T2	30-04-1997
			EP 0475312 A2	18-03-1992
			US 5194233 A	16-03-1993
			US 5294422 A	15-03-1994
US 2003136989	A1	24-07-2003	IT MI20001753 A1	28-01-2002
			AU 7769201 A	13-02-2002
			CN 1444773 T	24-09-2003
			EP 1305822 A1	02-05-2003
			WO 0211192 A1	07-02-2002
			JP 2004505463 T	19-02-2004
			TW 516215 B	01-01-2003
IT 1318392	A	17-09-2001	IT MI20000529 A1	17-09-2001
			AU 4452701 A	24-09-2001
			CA 2401259 A1	20-09-2001
			CN 1418171 T	14-05-2003
			EP 1265810 A1	18-12-2002
			WO 0168516 A1	20-09-2001
			JP 2003527357 T	16-09-2003
			TW 527349 B	11-04-2003
			US 2003052304 A1	20-03-2003
JP 10255660	A	25-09-1998	FR 2755295 A1	30-04-1998
			DE 69709827 D1	28-02-2002
			DE 69709827 T2	29-08-2002
			EP 0838832 A1	29-04-1998
			US 6077141 A	20-06-2000
WO 9726082	A	24-07-1997	US 5458784 A	17-10-1995
			AU 5852696 A	11-08-1997
			CA 2229445 A1	24-07-1997
			EP 0821621 A1	04-02-1998
			WO 9726082 A1	24-07-1997
			US 5626650 A	06-05-1997
			US 5653951 A	05-08-1997
US 5888665	A	30-03-1999	US 5656388 A	12-08-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PC 2004/050394

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01J7/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199212 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1992-089969 XP002274620 & JP 02 980425 A (JAPAN PIONICS) 22 novembre 1999 (1999-11-22) abrégé	1-26
A	US 2003/136989 A1 (AMIOTTI MARCO ET AL) 24 juillet 2003 (2003-07-24) colonne 5, ligne 1-8 ----- -/--	1-26

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 décembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Annotte, E

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200301 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2002-010551 XP002274621 & IT 1 318 392 A (GETTERS SPA) 25 août 2003 (2003-08-25) abrégé	1-26
A	DATABASE WPI Section EI, Week 200035 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class V05, AN 1998-232868 XP002274622 & JP 10 255660 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE) 25 septembre 1998 (1998-09-25) abrégé	1-26
A	WO 97/26082 A (CATALYTIC MATERIALS LTD) 24 juillet 1997 (1997-07-24) cité dans la demande le document en entier	1-26
A	US 5 888 665 A (SURAMPUDI SUBRA RAO ET AL) 30 mars 1999 (1999-03-30) cité dans la demande le document en entier	1-26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/050394

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2980425	A	14-01-1993	JP 2980425 B2	22-11-1999
			JP 5004809 A	14-01-1993
			DE 69124172 D1	27-02-1997
			DE 69124172 T2	30-04-1997
			EP 0475312 A2	18-03-1992
			US 5194233 A	16-03-1993
			US 5294422 A	15-03-1994
US 2003136989	A1	24-07-2003	IT MI20001753 A1	28-01-2002
			AU 7769201 A	13-02-2002
			CN 1444773 T	24-09-2003
			EP 1305822 A1	02-05-2003
			WO 0211192 A1	07-02-2002
			JP 2004505463 T	19-02-2004
			TW 516215 B	01-01-2003
IT 1318392	A	17-09-2001	IT MI20000529 A1	17-09-2001
			AU 4452701 A	24-09-2001
			CA 2401259 A1	20-09-2001
			CN 1418171 T	14-05-2003
			EP 1265810 A1	18-12-2002
			WO 0168516 A1	20-09-2001
			JP 2003527357 T	16-09-2003
			TW 527349 B	11-04-2003
			US 2003052304 A1	20-03-2003
JP 10255660	A	25-09-1998	FR 2755295 A1	30-04-1998
			DE 69709827 D1	28-02-2002
			DE 69709827 T2	29-08-2002
			EP 0838832 A1	29-04-1998
			US 6077141 A	20-06-2000
WO 9726082	A	24-07-1997	US 5458784 A	17-10-1995
			AU 5852696 A	11-08-1997
			CA 2229445 A1	24-07-1997
			EP 0821621 A1	04-02-1998
			WO 9726082 A1	24-07-1997
			US 5626650 A	06-05-1997
			US 5653951 A	05-08-1997
US 5888665	A	30-03-1999	US 5656388 A	12-08-1997